بررسی اکسایش سطحی نوار بی‌شکل $Co_{67}Cr_7Fe_4Si_8B_{14}$ در طول فرایند بلورینگی*

زهرا جمیلی شیروان[۱] محسن حداد سبزوار[۲]

چکیده

با توجه به این‌که نفوذ اکسیژن درون زمینه در طول حرارت‌دهی نوارهای ماده‌ی بی‌شکل منجر به افت شدید خواص مغناطیسی نرم آن‌ها می‌شود، در این پژوهش اکسایش سطحی آلیاژ بی‌شکل با ترکیب $Co_{67}Cr_7Fe_4Si_8B_{14}$ (تهیه شده به‌روش ریخته‌ریسی نوار عریض (Planar Flow Melt Spinning) در طول فرایند بلورینگی بررسی شده است. ابتدا پایداری حرارتی آلیاژ بی‌شکل به‌روش آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) بررسی شد. سپس، نمونه‌هایی از نوار بی‌شکل در دماهای مختلف در محدوده دمایی ‎°C ۳۵۰ تا ‎°C ٦٥٠ با فاصله دمایی ‎°C ۵۰ به‌مدّت زمان نیم ساعت در محیط گاز آرگون حاوی ۰.۲ درصد اکسیژن تاب‌کاری شدند. نمونه‌های تاب‌کاری شده به‌کمک پراش اشعه‌ی X (XRD)، میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) و دستگاه آنالیز تفکیک انرژی (EDS) بررسی شدند. نتایج حاکی از تشکیل اکسید سطحی از دمای حدود ‎°C ۵۵۰ بودند. اکسید تشکیل شده از نوع SiO_2 با ماهیّت بی‌شکل بود. با افزایش دما تا ‎°C ٦۰۰، بر ضخامت و پیوستگی لایه‌ی اکسیدی افزوده شد، به‌گونه‌ای که مانع از شناسایی فازهای تشکیل شده در زمینه در این دما شد. بالاتر از دمای ‎٦۰۰°C، پوسته‌ی اکسیدی تشکیل شده ناپایدار شد و به‌شکل ورقه‌ای درآمد. در این شرایط، نفوذ اکسیژن درون زمینه و ترکیب شدن آن با کبالت و تشکیل اکسید کبالت، مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی آلیاژ بی‌شکل، $Co_{67}Cr_7Fe_4Si_8B_{14}$، بلورینگی، تاب‌کاری هم‌دما، اکسایش سطحی.

A Research on Surface Oxidation of $Co_{67}Fe_4Cr_7Si_8B_{14}$ Amorphous Ribbon during Crystallization

Z. Jamili-Shirvan M. Haddad-Sabzevar

Abstract:

Deterioration of soft magnetic properties of amorphous ribbons happens when oxygen atoms diffuse in matrix during heat treatment. In this research, surface oxidation of $Co_{67}Fe_4Cr_7Si_8B_{14}$ amorphous ribbons prepared by Planar Flow Melt Spinning (PFMS) process during crystallization was investigated.

In the first step, thermal stability of the ribbons was studied by Differential Thermal Analysis (DTA). Amorphous samples were then annealed isothermally in argon atmosphere with 0.2% oxygen for 30 minutes at the temperature range of 350-650 ºC with 50 ºC interval. Heat treated samples were studied by X-Ray Diffraction (XRD) analysis, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) analysis. According to the results, surface oxidation started around 550ºC. The oxide was found to be SiO_2 with amorphous structure. An increase in the temperature up to 600ºC, no crystalline phases was recognized by XRD in the sample annealed at this temperature, which can be attributed to increasing the thickness and continuity of the oxide layer. For the temperatures above 600ºC, the instability and discontinuity of the oxide layer were observed in some areas. In these areas, oxygen diffused in the matrix and combined with cobalt as CoO, was also observed.

Key Words: Amorphous alloy, $Co_{67}Fe_4Cr_7Si_8B_{14}$, Crystallization, Isothermal annealing, Surface oxidation

---

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۱/٤/۸ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۲/۲/۳۰ به دفتر نشریه رسیده است.

۱- نویسنده‌ی مسوول: دانشجوی دکترای مهندسی مواد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

۲- دانشیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

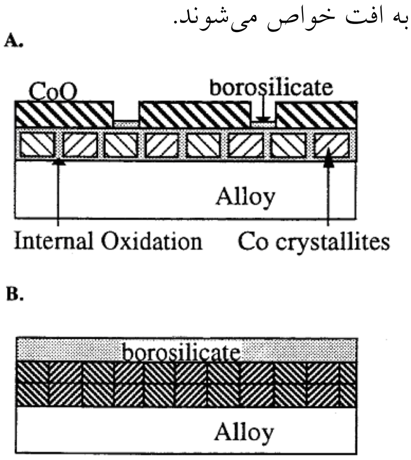
مقدمه

آلیاژهای بی‌شکل (amorphous) پایه کبالت به‌دلیل خواص بی‌نظیر آن‌ها در نتیجه‌ی مغناطوتنگشی نزدیک به صفر، اثر مگنتوامپدانس بسیار بالا، در کاربردهایی نظیر الکترونیک، ساخت حس‌گرهای مغناطیسی و ثبت‌کننده‌های مغناطیسی استفاده می‌شوند [4-1].

این دسته از مواد از نقطه نظر ترمودینامیکی شبه پایدارند. بنابراین وقتی در معرض حرارت قرار می‌گیرند، تمایل دارند تا بلورینه شوند. معلوم شده است که خواص مغناطیسی مواد بی‌شکل، نظیر خواص الکتریکی، به‌شدّت تابع ریزساختاری است که در طول فرایند بلورینگی تشکیل می‌شود. از طرف دیگر، اکسید سطحی در شرایطی خاص و حین حرارت‌دهی ماده‌ی بی‌شکل تشکیل می‌شود. اکسید تشکیل شده ریزساختار لایه‌ی زیرین خود را تحت تأثیر قرار می‌دهد و بنابراین، مطالعه‌ی رفتار اکسایش آن‌ها کار مهمی خواهد بود.

کیم و همکاران رفتار اکسایش آلیاژ $Co_{75.26-x}Fe_{4.74}(BSi)_{20+x}$ را در شرایط حرارت‌دهی زیر دمای بلورینگی بررسی کرده‌اند [5]. آن‌ها نشان داده‌اند که اگر مجموع درصد وزنی عنصرهای بور و سیلیسیم نسبتاً بالا باشد (بیش از ۲۱ درصد)، لایه‌ی پیوسته‌ای از فاز بوروسیلیکات در سطح آلیاژ بلورینه شده تشکیل می‌شود و اگر تجمع بور و سیلیسیم در سطح کافی نباشد، مخلوطی از فازها شامل اکسید کبالت و بوروسیلیکات در سطح ایجاد می‌شوند. شکل (۱) طرح‌واره‌ای از این رفتار را نشان می‌دهد.

هنگامی که مجموع عنصرهای B و Si در سطح آلیاژ بیش از مقدار توزیع بحرانی باشد، ویژگی دیگری در کبالت بلورینه شده مشاهده می‌شود که مربوط به نسبت B/Si است. زمانی که اکسید سطحی غنی از Si است، لایه‌ی اکسید سطحی به‌صورت فازی پیوسته سطح را فرا می‌گیرد. این لایه با ترکیب SiO_2 از نظم کم دامنه با ماهیّت بی‌شکل برخوردار است که مانع نفوذ اکسیژن به‌طرف لایه‌های زیرین شده و منجر به مصون ماندن ساختار از حضور ناخالصی‌های اکسیدی می‌شود. در شرایطی که لایه‌ی اکسید سطحی غنی از B باشد، سطح را با ترکیب B_2O_3 احاطه می‌کند. از آن‌جا که این لایه ماهیّتی متخلخل دارد، اتم‌های اکسیژن به‌راحتی به‌سمت لایه‌های زیرین نفوذ کرده و با تشکیل ناخالصی‌های اکسیدی در مرز دانه‌های کبالت بلورین، منجر به افت خواص می‌شوند.



شکل ۱ طرح‌واره‌ای از رفتار اکسایش آلیاژ با ترکیبی شبیه به ترکیب آلیاژ حاضر (A)، مقدار ناکافی بور و سیلیسیم برای تشکیل لایه‌ی بروسیلیکات پیوسته، و مقدار کافی بور و سیلیسیم برای تشکیل لایه‌ی بروسیلیکات پیوسته (B) [8]

خانا، [6]، تشکیل و پایداری پوسته‌های اکسیدی را در دستگاه‌های آلیاژی مطالعه کرده است. وی نشان داده است که جدا شدن پوسته‌ی اکسیدی از سطح در شرایطی رخ می‌دهد که پوسته تحت تنش قرار می‌گیرد. برای ایجاد تنش در پوسته و در نتیجه‌ی آن، جدایش پوسته از سطح و ورقه‌ای شدن آن می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- نسبت Pilling Bedworth (PBR) که نسبت حجم مولی فلز یا آلیاژ به حجم مولی اکسید می‌باشد. اگر نسبت PBR بزرگ‌تر از یک باشد، تنش فشاری در پوسته ایجاد می‌شود و اگر کوچک‌تر از یک باشد، در آن تنش کششی ایجاد می‌شود.
- اختلاف شبکه‌ی بلوری اکسید و فلز که حین رشد

اکسید بر روی زیر لایه، تنش‌هایی به پوسته‌ی اکسیدی اعمال می‌شود.

- تبدیل یک نوع اکسید به نوع دیگر حین رشد پوسته‌ی اکسیدی به‌گونه‌ای که دو نوع اکسید با هم اختلاف حجم و چگالی دارند.
- شکل هندسی قطعه‌ای که در دمای بالا قرار می‌گیرد که در مورد قطعاتی با شکل‌های پیچیده و دارای گوشه‌های تیز مطرح می‌شود.
- در صورتی‌که شرایط رشد پوسته‌ی اکسیدی بر روی سطح با نفوذ یون فلزی به‌طرف سطح همراه باشد، جای خالی اتمی در سطح فلز یا آلیاژ باقی می‌ماند و با تجمّع این جاهای خالی، حفره‌هایی در مرز بین اکسید و فلز یا آلیاژ تشکیل می‌شوند که جدا شدن لایه‌ی اکسیدی از سطح فلز یا آلیاژ را نتیجه می‌دهند. در صورتی‌که رشد پوسته در نتیجه‌ی نفوذ اکسیژن به لایه‌های زیرین باشد، پوسته‌ی اکسیدی حین رشد تحت تنش قرار می‌گیرد و اگر نسبت BPR بزرگ باشد، شدّت تنش‌های ایجاد شده در پوسته بیش‌تر می‌شود.

مشخص شده است که آلیاژ بی‌شکل با ترکیب $Co_{67}Cr_7Fe_4Si_8B_{14}$، بیش‌ترین اثر مگنتوامپدانس، [7]، و خواص مغناطیسی نرم عالی در نتیجه مغناطو تنگشی نزدیک به صفر در حد ($10^{-7} \times 1$) را دارا می باشد [8-9]. بنابراین، مطالعه‌ی رفتار اکسایش سطحی آلیاژ فوق در طول فرایند بلورینگی با توجه به شرایط کاربردی آن، از اهمیّت زیادی برخوردار است.

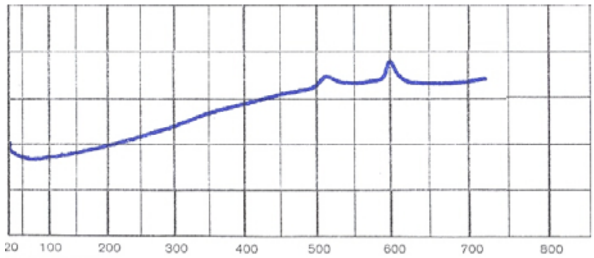
مواد و روش تحقیق

نوارهای آلیاژ بی‌شکل Co67Fe4Cr7Si8B14 مورد استفاده در این تحقیق، به‌روش ریخته‌ریسی نوارهای عریض (PFMS) تولید شدند، به‌این ترتیب که آلیاژ همگنی با استفاده از عنصرهایی با خلوص بسیار بالا در یک کوره‌ی خلاء تولید شد. آلیاژ تولید شده با استفاده از یک لوله‌ی کوارتز به‌قطر ۲۰ میلی‌متر به‌عنوان بوته‌ی ذوب، در یک کوره‌ی القایی فرکانس بالا با محیط گاز آرگون مجدداً ذوب شد. بوته‌ی فوق دارای نازل مستطیل شکلی به‌ابعاد $0.4\ mm \times 20\ mm$ بود. پس از ذوب آلیاژ و با دمش گاز آرگون، مذاب به‌وسیله‌ی نازل بر روی چرخ مسی به‌قطر ۲۹۰ میلی‌متر که در فاصله‌ی ۰/۲۵ تا ۰/۳۵ میلی‌متری نسبت به نازل قرار داشت، ریخته شد و به این ترتیب، نوارهای پیوسته‌ای به‌عرض ۲۰ میلی‌متر و ضخامت ۱ ± ۲۹ میکرومتر تولید شدند. این نوارها در آزمایشگاه انجماد دانشکده متالورژی رویال انستیتو تکنولوژی سوئد تهیه شدند [10].

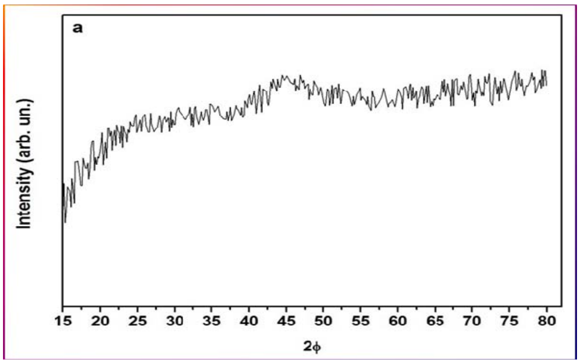
بـرای پـژوهش حاضـر، ابتـدا آنـالیز حرارتـی افتراقـی (DTA) بـا مـدل NETZSCH 404 و بـا نـرخ گرمایش ۱۰ K/min تا دمای ۱۰۰۰ K بر روی حـدود ۰.۲ گرم از نوار بی‌شـکل اولیّـه انجـام شـد و دماهـای شروع و پایـان بلـورینگی از آن اسـتخراج شـد. سـپس، نمونه‌هـایی بـه‌ابعـاد $0.029\ mm \times 20\ mm \times 30\ mm$ به‌طـور هـم‌دمـا بـه‌مـدّت نـیم سـاعت در دمـایی بـین $350-650\ ^\circ C$ و بـا فاصـله دمـایی $50\ ^\circ C$ تـاب‌کـاری شدند. در طول حرارت‌دهی نمونـه‌هـا، از محـیط گـاز آرگون حاوی ۰/۲ درصـد اکسـیژن اسـتفاده شـد. گـاز آرگون با دِبی ٦ لیتر بر دقیقـه، وارد کـوره‌ای بـا حجـم $200 \times 150 \times 150\ mm^3$ شد.

الگوی پراش پرتوی X (XRD) توسط دستگاهی با مدل BRUKER axs با استفاده از اشعه‌ی Cu-kα، زاویه پراش (2θ) در محدوده‌ی $4-120^\circ$ و با گام 0.03°، از نمونه‌های تاب‌کاری شده تهیه شد.

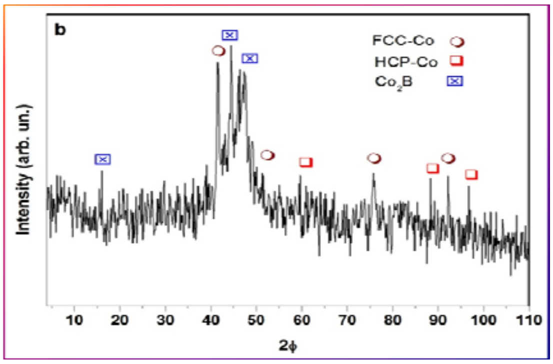
مطالعات میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز تفکیک انرژی (EDS) از نمونه‌های تاب‌کاری شده با استفاده از دستگاه Camscan MV۲۳۰۰ انجام شد. آماده‌سازی نمونه‌ها به‌روش شستشو با اَستِن و در نهایت، ایجاد رسوب ذرات طلا بر روی سطح انجام شد.



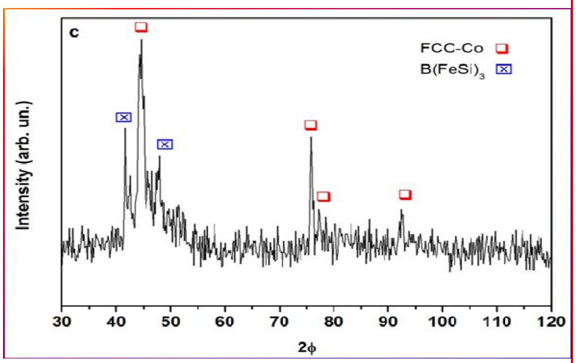
شکل ۲ نمودار DTA مربوط به نوار بی‌شکل با ترکیب $Co_{67}Fe_4Cr_7Si_8B_{14}$ با نرخ گرمایش معادل 10 K/min



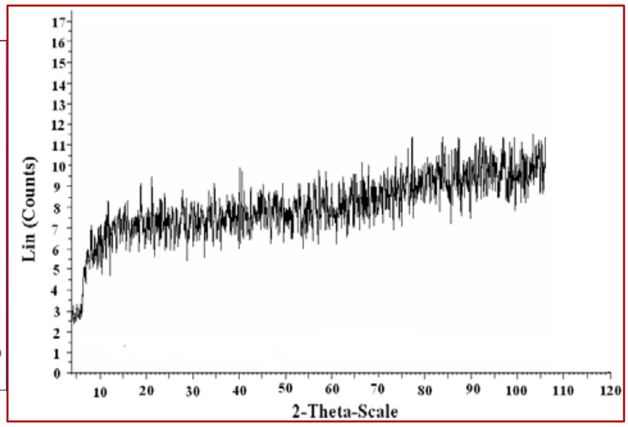
(الف)



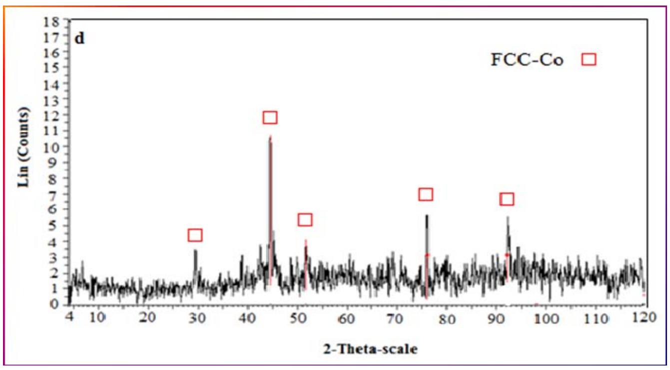
(ب)



(پ)



(ت)



(ث)

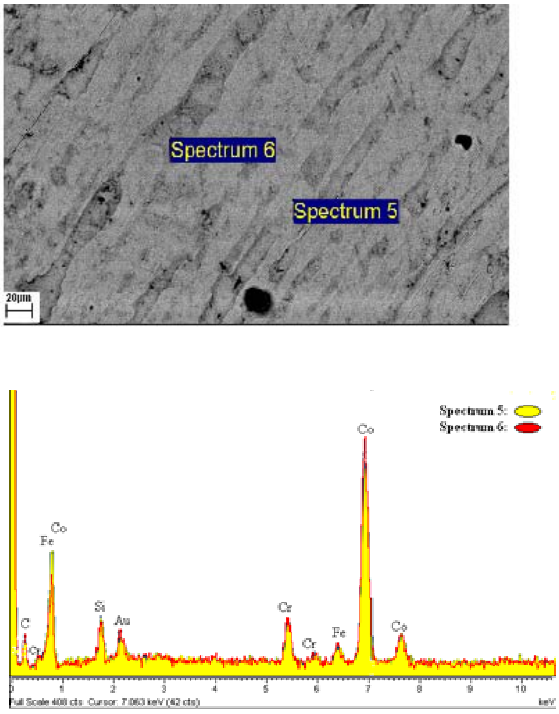
شکل۳ الگوی پراش پرتوی X مربوط به نمونه‌های آلیاژ بی‌شکل $Co_{67}Fe_4Cr_7Si_8B_{14}$ که به‌مدّت زمان نیم ساعت در دماهای مختلف به‌صورت هم‌دما تاب‌کاری شدند؛ الف) ۴۵۰°C، ب) ۵۰۰°C، پ) ۵۵۰°C، ت) ۶۰۰°C، و ث) ۶۵۰°C

نتایج و بحث

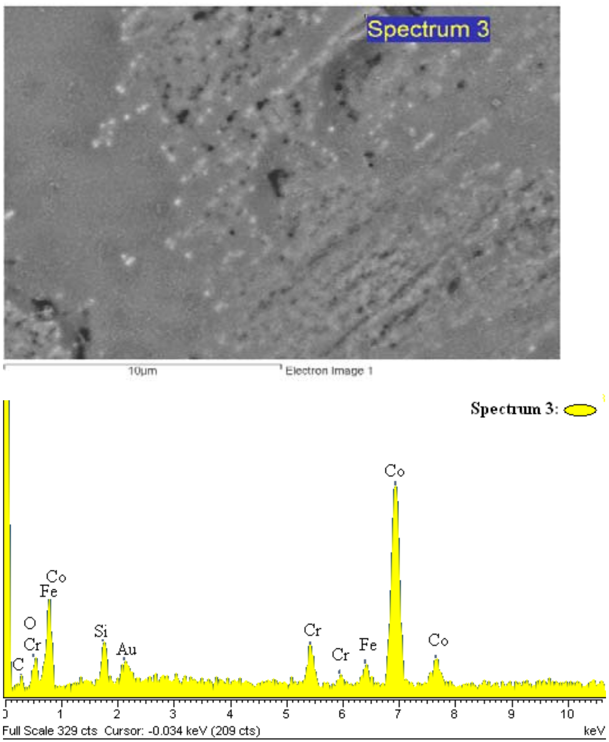
نتیجه‌ی آنالیز حرارتی افتراقی. نمودار DTA در شکل (۲) نشان داده شده است. آلیاژ بی‌شکل مورد بررسی، دو مرحله بلورینگی را با توجه به حضور دو پیک گرمازا در نمودار نشان می‌دهد. با توجه به این نمودار، در شرایط حرارت‌دهی پیوسته، دمای شروع بلورینگی ٤٩٠ °C و دمای پایان آن ٦٢٠ °C می‌باشد.

نتایج بررسی به‌کمک XRD الگوی پراش پرتوی X (XRD) مربوط به نمونه‌های مختلف در شکل (۳) نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل (۳- الف) مشاهده می‌شود، در نمونه‌هایی که به طور هم‌دما در دماهای ۳۵۰، ٤٠٠ و ٤٥٠ °C تاب‌کاری شده‌اند، هیچ نوع فاز بلورینی توسط نرم‌افزار دستگاه XRD، شناسایی نشده است. در نمونه‌ی تاب‌کاری شده در دمای ۵٠٠ °C، فازهای HCP-Co، Co_3B و FCC-Co شناسایی شدند که در شکل (۳- ب) نشان داده شده‌اند. فازهای FCC-Co و $B(FeSi)_3$ در نمونه‌ی تاب‌کاری شده در دمای ۵۵٠°C مشاهده شد (شکل (۳- پ)). از شفّاف و تیز بودن پیک‌ها می‌توان به تکمیل بلورینگی آلیاژ در این دما پی برد. شکل (۳- ت) الگوی پراش پرتوی X نمونه‌ی تاب‌کاری شده در دمای ٦٠٠°C را نشان می‌دهد. این الگو مشابه الگوی پراش نمونه‌های تاب‌کاری شده در دماهای پایین (شکل (۳- الف)) می‌باشد که در آن، هیچ فاز بلورینی مشاهده نمی‌شود. الگوی پراش پرتوی X نمونه‌ی تاب‌کاری شده در دمای ٦٥٠ °C در شکل (۳- ث) نشان داده شده است. این نمونه فقط کبالت با شبکه‌ی FCC را نشان می‌دهد. بنابراین، الگوهای پراش نمونه‌های تاب‌کاری شده در دماهای مختلف حضور ترکیب اکسیدی را نشان نمی‌دهند.

تصویرهای SEM و آنالیز EDS. در این مرحله، سطوح نمونه‌های تاب‌کاری شده به‌کمک SEM و EDS مطالعه شدند. آنالیز EDS نمونه‌ی اولیّه و نمونه‌های تاب‌کاری شده در دماهای ۳۵۰، ٤٠٠، ٤٥٠ و ۵٠٠ °C مشابه‌اند و هیچ اکسیژنی در سطح مشاهده نمی‌شود (شکل ٤).

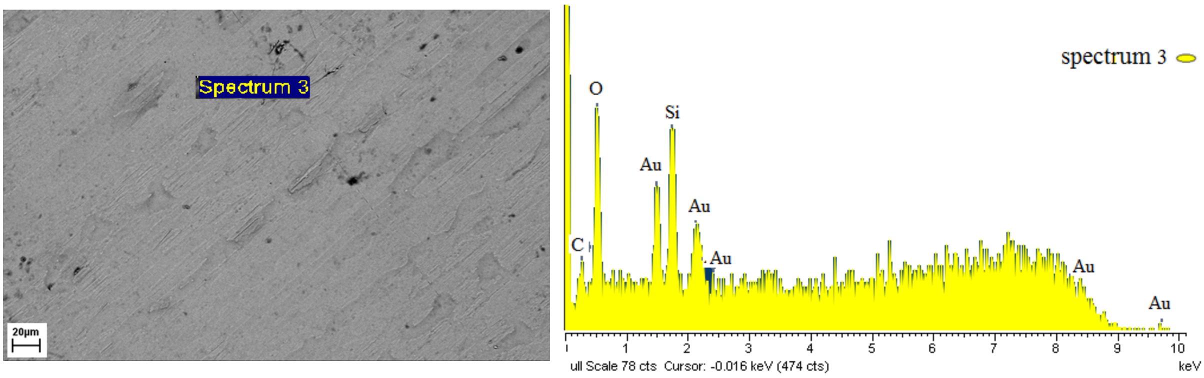


شکل ۴ آنالیز EDS مربوط به نمونه‌ی تاب‌کاری شده در دمای ۵٠٠ ˚C به مدّت زمان نیم ساعت که عدم حضور اکسیژن در سطح آلیاژ را نشان می‌دهد

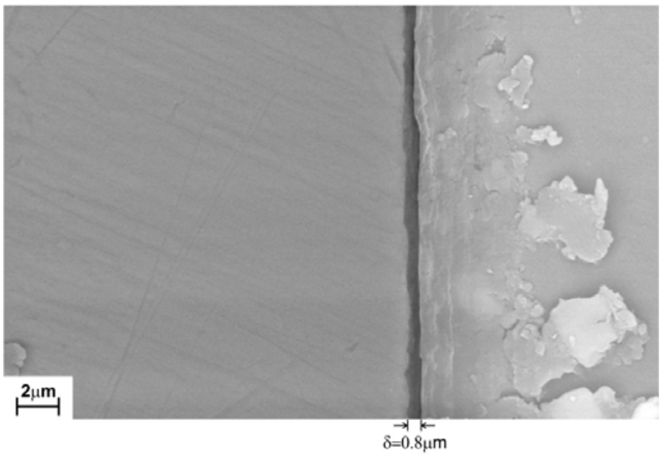


شکل ۵ آنالیز EDS مربوط به نمونه‌ی تاب‌کاری شده در دمای ۵۵٠ ˚C به مدّت زمان نیم ساعت. اکسیژن در سطح مشاهده می‌شود.

تصویر SEM و آنالیز EDS مربوط به نمونه‌ی تاب‌کاری شده در دمای ۵۵۰ °C، در شکل (۵) نشان داده شده است. اتم‌های اکسیژن در سطح مشاهده می‌شوند. تصویر SEM از نمونه‌ی تاب‌کاری شده در دمای ٦۰۰ °C، یک لایه‌ی پیوستهای شکل را بر روی سطح نشان می‌دهد. آنالیز EDS از سطح لایه‌ی اکسیدی غنی از Si را نشان می‌دهد (شکل ٦– الف). تصویر SEM مربوط به مقطع عرضی نمونه‌ی فوق در شکل (٦– ب) نشان داده شده است. پهنای لایه‌ی اکسیدی که به‌صورت لایه‌ی تیره رنگی نسبت به بقیه‌ی نوار مشخص است و با σ در شکل نشان داده شده است، حدوداً ۰.۸ میکرومتر می‌باشد. تصویر SEM از نمونه‌ی تاب‌کاری شده در دمای ٦۲۵ °C، نشان‌دهنده‌ی ناپیوستگی و ورقه‌ای شدن پوسته‌ی اکسید سطحی می‌باشد (شکل ۷– الف). آنالیز به‌دست آمده از پوسته‌ی اکسیدی نشان می‌دهد که پوسته غنی از Si می‌باشد و بنابراین، ترکیب شیمیایی آن SiO_2 می‌باشد (شکل ۷– ب). در برخی از مناطق که پوسته‌ی اکسیدی ورقه‌ای شده است، ذرات ریزی در سطح توزیع شده‌اند که آنالیز EDS مربوط به این ذرات، حضور SiO_2 را در کنار CoO نشان می‌دهد (شکل‌های (۷– پ و ۷– ت)). تصویر SEM مربوط به نمونه‌ی تاب‌کاری شده در دمای ٦۵۰ °C، ناپیوستگی بیش‌تر پوسته‌ی اکسیدی را نشان می‌دهد (شکل ۸).

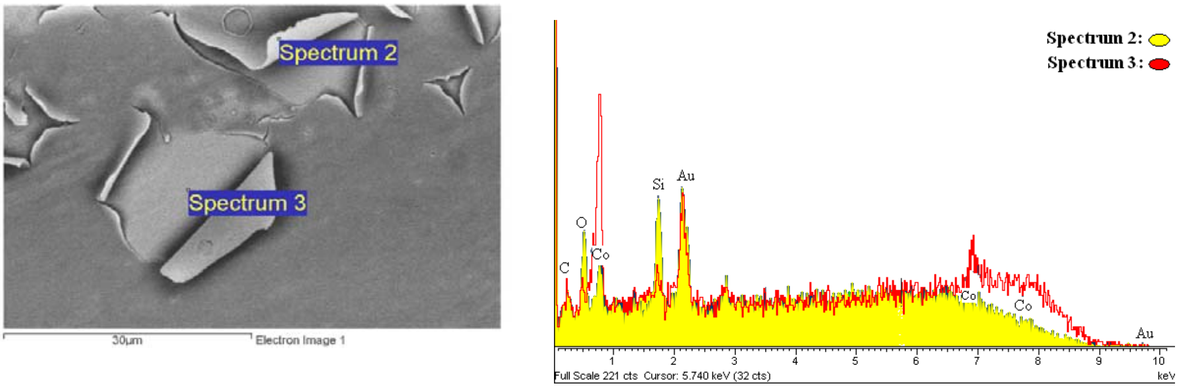


(الف)

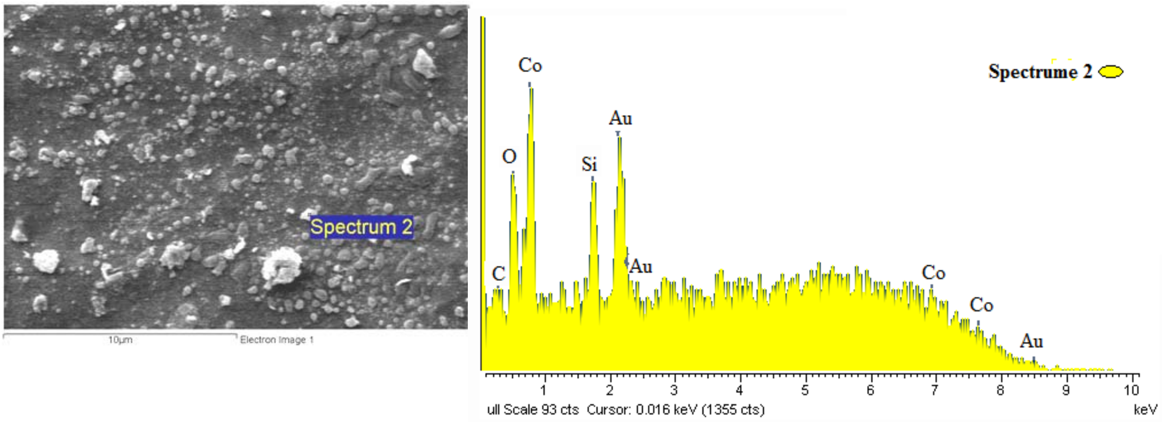


(ب)

شکل٦ نمونه‌ی تاب‌کاری شده در دمای ٦۰۰ °C به‌مدّت زمان نیم ساعت؛ الف) آنالیز EDS که نشان می‌دهد لایه‌ی اکسید سطحی پیوسته و غنی از Si می‌باشد، ب) تصویر SEM از مقطع عرضی نمونه که لایه‌ی اکسید سطحی به‌ضخامت حدود ۰.۸ میکرومتر به‌صورت هاله‌ای تیره رنگ (δ) نسبت به توده‌ی نوار قابل مشاهده است.

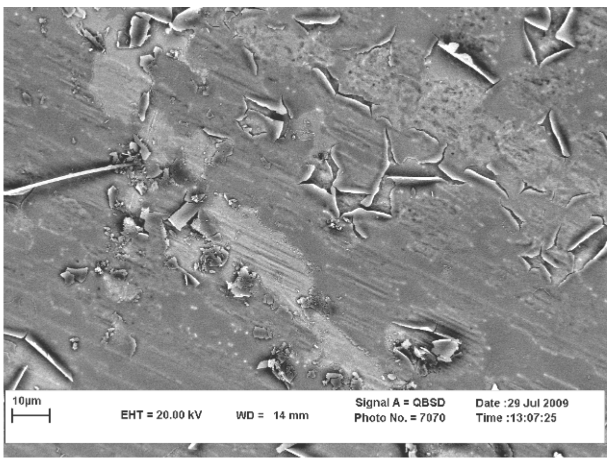


(الف)



(ب)

شکل ۷ نمونه‌ی تاب‌کاری شده در دمای °C ٦٢٥ به‌مدّت زمان نیم ساعت؛ الف) آنالیز EDS از پوسته‌ی اکسیدی که نشان می‌دهد ترکیب آن SiO_2 می‌باشد، ب) آنالیز EDS از ذرات تشکیل شده در مجاورت مناطقی که در آن‌ها پوسته ورقه‌ای شده است. این حضور اکسید کبالت در مجاورت SiO_2 را نشان می‌دهد.



شکل ۸ تصویر SEM مربوط به نمونه‌ی تاب‌کاری شده در دمای °C ۶۵۰ به‌مدّت زمان نیم ساعت. ناپیوستگی بیش‌تر لایه‌ی اکسید سطحی قابل مشاهده است.

بحث

در آلیاژ بی‌شکل پایه کبالت، تمایل برای اکسایش شبه فلزاتی نظیر بور و سیلیسیم خیلی بیش‌تر از کبالت است. انرژی‌های آزاد گیبس فرایند اکسایش در دمای محیط برای این سه عنصر (CoO: - ١٠٢ kcal/mol، SiO_2: - ٢٠٥ kcal/mol و B_2O_3: –١٨٨ kcal/mol) این رفتار را تأیید می‌کنند. بنابراین، رفتار اکسایش آلیاژ مورد مطالعه به‌صورت ترمودینامیکی با توزیع B و Si در سطح قابل کنترل می‌باشد.

از آن‌جا که در دماهای پایین انرژی فعال‌سازی برای اکسایش فراهم نیست، هیچ اکسیژنی در آنالیز به‌دست آمده از سطح مشاهده نشد. با افزایش دما که انرژی فعال‌سازی نفوذ فراهم می‌شود، نفوذ عناصر آلیاژی به‌ویژه بور و سیلیسیم، به‌طرف سطح افزایش می‌یابد [11]، زیرا این عناصر در مقایسه با سایر عناصر در آلیاژ از شعاع اتمی کم‌تری برخوردارند (جدول ١) [12]. لازم به‌ذکر است که در برخی از مراجع، به وجود شیب غلظتی این دو عنصر نزدیک به سطح در طول فرایند تهیه‌ی آلیاژ بی‌شکل نیز اشاره شده است [13].

جدول ١ شعاع اتمی عناصر مختلف مورد استفاده در آلیاژ مورد مطالعه [12]

عنصر	نماد	شعاع اتمی (nm)
بور	B	٠/٠٨٢٠٠
سیلیسیم	Si	٠/١١٥٣٠
آهن	Fe	٠/١٢٤١٢
کروم	Cr	٠/١٢٤٩١
کبالت	Co	٠/١٢٥١٠

با توجه به نتیجه‌ی آنالیز XRD مربوط به دمای ٥٥٠°C (شکل ٣- پ) که تشکیل فاز $B(FeSi)_3$ را نشان می‌دهد، می‌توان گفت که غلظت عناصر B و Si در سطح افزایش یافته است و مجموع غلظت آن‌ها در سطح بیش از توزیع بحرانی (٢١ درصد) شده است، بنابراین فاز سیلیکون بورید تشکیل شده است. با توجه به آنالیز پوسته‌ی اکسیدی در دماهای بالاتر (که نشان می‌دهد ترکیب پوسته‌ی اکسیدی SiO_2 است)، می‌توان گفت که اکسایش سیلیکون اتفاق می‌افتد (شکل ٥)، امّا به‌دلیل ضخامت کم لایه‌ی اکسید تشکیل شده، هیچ فاز اکسیدی در الگوی پراش پرتوی X مربوط به این دما مشاهده نشده است.

با توجه به الگوی پراش به‌دست آمده برای نمونه‌های تاب‌کاری شده در دماهای بالاتر، می‌توان گفت که ترکیب بوروسیلیکات ناپایدار شده است و بنابراین، درصد یون فلزی (سیلیسیم) بیش‌تری در معرض اکسیژن قرار می‌گیرد. بنابراین، بر ضخامت و پیوستگی لایه‌ی اکسیدی تشکیل شده افزوده می‌شود و فاز SiO_2 به‌شکل لایه‌ی پیوسته‌ای سطح را فرا می‌گیرد.

همان‌طور که در مقدمه گفته شد، پوسته‌ی SiO_2 از ماهیّت بی‌شکل برخوردار است و بنابراین، حضور چنین پوسته‌ی پیوسته‌ای در سطح می‌تواند عامل عدم مشاهده‌ی فاز بلورین در الگوی پراش پرتوی X مربوط به نمونه‌ی تاب‌کاری شده در دمای ٦٠٠ °C باشد.

در نمونه‌ی تاب‌کاری شده در دمای ٦٢٥ °C، ورقه‌ای شدن پوسته‌ی اکسیدی مشاهده می‌شود. دلیل اصلی ورقه‌ای شدن پوسته‌ی اکسیدی همان‌طور که در مقدمه گفته شد، ایجاد تنش در لایه‌ی اکسید سطحی در طول فرایند رشد آن می‌باشد. ایجاد تنش در پوسته‌ی اکسیدی دلایلی دارد که در مقدمه به آن‌ها پرداخته شد:

- با توجه به این‌که پوسته‌ی اکسیدی SiO_2 با ماهیّت بی‌شکل و فشرده بر روی آلیاژ بلورین تشکیل شده است، می‌توان گفت که نسبت PBR در مورد آلیاژ مورد بررسی کوچک‌تر از ١ است و بنابراین، پوسته‌ی اکسیدی تا حدی تحت تنش‌های کششی می‌باشد.
- با توجه به این‌که اکسید موجود (SiO_2) دارای ماهیّت بی‌شکل می‌باشد و بر روی آلیاژ کبالتِ بلورین قرار گرفته است، می‌توان گفت که تنش ایجاد شده در فصل مشترک پوسته‌ی اکسیدی و زیر لایه در نتیجه‌ی اختلاف شبکه‌ی بلوری بین

پوسته و زیر لایه، ناچیز است.

- با توجه به نتایج EDS، نوع اکسید در طول فرایند اکسایش آلیاژ ثابت است، بنابراین ایجاد تنش در نتیجه‌ی تبدیل یک نوع اکسید به نوع دیگر با چگالی و حجم متفاوت حین رشد پوسته‌ی اکسیدی منتفی است.
- عامل شکل هندسی در ایجاد تنش در نمونه‌ی مورد بررسی که به‌صورت نوار نازکی است، مطرح نمی‌باشد.
- در ارتباط با امکان ایجاد حفره‌هایی در مرز بین پوسته‌ی اکسیدی و زیر لایه در طول رشد پوسته‌ی اکسیدی، می‌توان گفت که از یک سو در مواد بی‌شکل جاهای خالی اتمی به‌صورت فوق اشباع هستند، [14]، و مکان‌های حذف جای خالی اتمی نظیر نابجایی و مرز دانه در این دسته از مواد وجود ندارند، [14]، و با افزایش دما، جاهای خالی اتمی موجود شرایط نفوذ راحت‌تر سیلیسیم به‌طرف سطح را فراهم می‌کنند. هم‌زمان با شروع فرایند بلورینگی، سطح آزاد تنها راه خروج جاهای خالی اتمی از توده‌ی فلز می‌باشد، بنابراین با افزایش دما نفوذ جای خالی اتمی به‌طرف سطح افزایش می‌یابد. با اکسایش بیش‌تر سیلیسیم، غلظت جای خالی اتمی در مرز بین زیر لایه و پوسته‌ی اکسیدی زیاد می‌شود و به دنبال آن، به‌هم پیوستن جاهای خالی اتمی و تشکیل حفره‌ها اتفاق می‌افتد و این، جدایش پوسته از سطح را به‌دنبال دارد. از آن‌جا که پوسته‌ی اکسیدی با ماهیّت بی‌شکل و قابلیّت تغییر شکل کم (یکی از ویژگی‌های مواد بی‌شکل) سطح را فرا گرفته است و نیز، تحت تنش‌های کششی است، نمی‌تواند در برابر تنش‌های اعمالی مقاومت کند و بنابراین، دچار پارگی و ورقه‌ای شدن می‌شود.

در نزدیکی پوسته‌ی ورقه‌ای شده، به‌دلیل آن‌که اتم‌های اکسیژن می‌توانند با کبالت تماس داشته باشند، CoO تشکیل می‌شود (شکل‌های ٧- الف، ٧- ب).

با تاب‌کاری هم‌دما در °C ٦٥٠، می‌توان گفت که سازوکار مطرح شده با شدّت بیش‌تری اتفاق می‌افتد و در نتیجه، ورقه‌ای شدن در سطح وسیع‌تری مشاهده می‌شود.

نتیجه‌گیری

- در آلیاژ بی‌شکل $Co_{67}Cr_7Fe_4Si_8B_{14}$، دو مرحله از بلورینگی مشاهده شد. دمای شروع بلورینگی °C ٤٩٠ و دمای پایان بلورینگی °C ٦٢٠ به‌دست آمد.
- اکسایش سطحی آلیاژ بی‌شکل $Co_{67}Cr_7Fe_4Si_8B_{14}$ بعد از تاب‌کاری همدما در دماهای ٣٥٠، ٤٠٠، ٤٥٠، ٥٠٠، ٥٥٠، ٦٠٠، ٦٥٠ درجه‌ی سانتی‌گراد مطالعه شد. هیچ ترکیب اکسیدی در الگوهای پراش پرتوی X مربوط به نمونه‌های تاب‌کاری شده مشاهده نشد.
- در آنالیز EDS مربوط به نمونه‌های تاب‌کاری شده در دمای کمتر از °C ٥٥٠، اکسیژن مشاهده نشد، امّا در نمونه‌ی تاب‌کاری شده در دمای °C ٥٥٠ اکسیژن دیده شد. با افزایش دمای تاب‌کاری تا °C ٦٠٠، یک پوسته‌ی پیوسته با ترکیب SiO_2 در سطح نوار تشکیل شد. افزایش دما بعد از آن منجر به ورقه‌ای شدن پوسته‌ی اکسیدی شد و اکسایش کبالت در مناطقی که پوسته‌ی اکسیدی از سطح جدا شده بود، اتفاق افتاد.

مراجع

1. Byun, T.Y., Oh, Y.,Yoon, C.S. and Kim, C.K., "Crystallization and Magnetic Properties of $(Co_{0.75}Cr_{0.25})_{80}Si_5B_{15}$ Metallic Glass", Alloys and Compounds, Vol. 368, pp. 283-286, (2004).
2. Rho, I.C., Yoon, C.S., Kim, C.K., Byun, T.Y. and Hong, K.S., "Crystallization of $Co_{68}Fe_4Cr_4Si_{13}B_{11}$Amorphous Alloy", Materials Science B, Vol. 96, pp. 48-52, (2002).

3. Yuan, Z.Z., Chen, X.D., Wang, B.X. and Chen, Z.J., "Crystallization Kinetics of Melt-spun $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$ Amorphous Alloy", Alloys and Compounds, Vol. 399, pp. 166-172, (2005).

4. Minić, D.M., Maričić, A., Dimitrijević, R.Z. and Ristić, M.M., "Structural Changes of $Co_{70}Fe_5Si_{10}B_{15}$ Amorphous Alloy Induced During Heating", Alloys and Compounds, Vol. 430, pp. 241-245, (2007).

5. Kim, C.K., Yoon, C.S., Byun, T.Y. and Hong, K.S. "Oxidation of Amorphous $Co_{75.26-x}Fe_{4.74}(BSi)_{20+x}$ Magnetic Alloy", Oxidation of metals, Vol. 55, pp. 177-187, (2001).

6. Khanna, A.S., "Introduction to high temperature oxidation and corrosion", ASM international Publication, New York, pp. 35-70, (2002).

7. Kumari, S., Chattoraj, I., Panda, A. K., Mitra, A. and Pal, S.K.,"Effect of Fe addition on the magnetic and giant magneto-impedance behaviour of CoCrSiB rapidly solidified alloys", Vol. 39, pp. 212-217, (2001).

8. Kraus, L., Pirota, K.R., Torrejón, J. and Vázquez, M., "Magneto static Bias in Soft/Hard Bi-phase Layered Materials Based on Amorphous Ribbons and Micro wires", Non-crystalline solids, Vol. 353, pp. 763-767, (2007).

9. Kraus, L., Fendrych, F., Švec, P., Bydžovský, J. and Kollár, M., "Cobalt Rich Amorphous Ribbons for Strain Sensing in Civil Engineering", optoelectric advanced material, Vol. 4, pp. 237-243, (2002).

10. Haddad-Sabzevar, M., "Ribbon formation and solidification behavior in planar flow melt spinning process", Ph.D Thesis, Stockholm, (1994).

11. Hsieh, H.H., Kai. W., Huang, R.T., Lim, C.Y.and Chin, T.S., "Air oxidation of an $Fe_{72}B_{22}Y_6$ bulk amorphous alloy at 600–700°C", Intermetallics, Vol. 14, pp. 917-923, (2006).

12. Senkov, O.N., Miracle, D.B., "Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys", Materials Research Bulletin, Vol. 36, pp.2183-2198, (2001).

13. Kyung, H., Ahnn, H.S., Yoon, C.S., Kim, C.K., O. Song, "Defect study of crystallized amorphous Co-rich magnetic alloy", Material Science and Engineering B, Vol. 95, pp. 88-94, (2002).

14. Beck, H., Güntherodt, H.J., "Glassy Metals III", Springer-Verlag Publication, Berlin, PP. 222-225, (1994).